

Pestic. fitomed. (Beograd), 21 (2006) 263-271
Pestic. Phytomed. (Belgrade), 21 (2006) 263-271

UDC: 632.981.1
Pregledni rad * Review Paper

Novi tipovi formulacija u zaštiti bilja: emulzije ulja u vodi (EW)

Slavica Gašić i Zlatko Orešković
Galenika-Fitofarmacija a.d., Beograd

REZIME

U radu je dat pregled karakteristika emulzija ulja u vodi kao sistema za formulisanje pesticida. Dat je kratak pregled njihovog obrazovanja i uticaja površinski aktivnih materija na stabilnost ovih sistema. Diskutovane su tipične nestabilnosti do kojih dolazi pri njihovom obrazovanju kao i mogućnosti za postizanje kinetičke stabilnosti. Dalje, ukazano je na načine pripremanja i industrijske proizvodnje emulzija ulja u vodi. Na kraju, istaknute su osnovne metode za njihovu proveru, a ukazano je i na prednosti koje ovaj tip formulacija ima u odnosu na koncentrate za emulzije.

Ključne reči: Emulzije ulja u vodi (EW); pesticide; stabilnost

UVOD

Glavna svrha formulisanja pesticida je dobijanje proizvoda sa optimalnom biološkom efikasnošću, pogodnog za upotrebu i bezbednog sa stanovišta korisnika i zaštite životne sredine. Formulisanje pesticida u obliku emulzija ulja u vodi (EW) privlači pažnju poslednjih godina pre svega zbog prednosti koje takve formulacije ispoljavaju u odnosu na napred navedene zahteve. S druge strane, kada se radi o tečnim preparatima za zaštitu bilja onda daleko najbrojniju grupu proizvoda čine koncentрати za emulzije, koji sadrže organski rastvarač koji je često zapaljiv, toksičan a ponekad i fitotoksičan.

Postoji više načina da se ograniči ili izbegne upotreba organskog rastvarača (Orešković i sar., 2005) ili da se nepoželjni rastvarači zamene prihvatljivijim (Morgan, 1993; Knowles, 2005). Međutim, jasno je da je voda najpoželjniji medijum za formulisanje pesticidnih preparata za zaštitu bilja (EW, CS, SC), jer tako formulisani proizvodi imaju bolje karakteristike u smislu za-

paljivosti, smanjene iritacije, a ne treba zanemariti ni ekonomske razloge. Emulzije ulja u vodi su se pojavile kao alternativa koncentratima za emulzije. Kod ovog tipa formulacije moguće je potpuno izostavljanje rastvarača (ako su u pitanju tečne aktivne materije) ili se on zadržava u značajno manjoj meri u odnosu na koncentrate za emulzije (ako su u pitanju čvrste aktivne materije, niskih tački topljenja). U svakom slučaju, nastoji se, da ukoliko je prisustvo rastvarača neophodno da njegov sadržaj bude što niži (ispod količine koja se koristi u koncentratu za emulzije) i da se koriste oni rastvarači koji imaju poželjnija svojstva (biljna ulja, trigliceridni estri, pirolidoni, itd.).

Emulzije ulja u vodi (EW) imaju više prednosti u odnosu na koncentrate za emulzije; smanjen sadržaj, odnosno potpuno eliminisanje rastvarača (kao rezultat toga bezbedniji je transport i čuvanje preparata), smanjen nivo fitotoksičnosti, niža cena (zbog izostavljanja ili smanjenog sadržaja rastvarača), pogodniji unos u životnu sredinu (što sve više postaje zahtev tržišta), mogućnost lakšeg uključivanja adjuvanata i ponekad poka-

zuju bolju biološku aktivnost jer sadrže fine kapi emulgovane aktivne materije. Zbog svega navedenog očekuje se da će veliki broj koncentrata za emulzije u budućnosti biti reformulisan kao emulzije ulja u vodi. Ovakav trend je verovatan pre svega zbog neprestanog pritiska javnog mnjenja za bezbednom upotrebom pesticida, pa uz podršku odgovarajućih zakonskih propisa ovaj tip formulacija postaje sve aktuelniji (Tadros, 2005).

Emulzije ulja u vodi nalaze široku primenu i u drugim oblastima, kao što su prehrambena industrija (Friberg i sar., 2004; Surh, 2006; Pal, 2006), farmaceutska industrija (Kostarelos i sar., 1999), kozmetika (Akiyama i sar., 2006), itd.

U ovom radu dat je pregled osobina i vrsta emulzija ulja u vodi, način njihovog pripremanja, kao i metode koje se koriste za njihovu karakterizaciju i ocenu.

EMULZIJE I EMULGOVANJE

Emulzija predstavlja disperzni sistem dveju nemešljivih tečnosti u kojoj je jedna tečnost u obliku kapi dispergovana u drugoj. U zavisnosti od veličine dispergovanih kapi postoje dva tipa emulzija: makro i mikroemulzije. One se razlikuju, pre svega, po veličini kapi. U makroemulzijama veličine kapi se kreću od 0.5 do 100 μm , dok je veličina kapi u mikroemulzijama ispod 0.15 μm . Ova dva tipa emulzija pokazuju različito rasipanje svetlosti, kao rezultat različitih dimenzija kapi, te ih je moguće vizuelno razlikovati. Makroemulzije su mlečno ili plavičasto bele, dok su mikroemulzije bezbojne (Becher, 1983).

Makroemulzije se na osnovu broja faza prisutnih u sistemu dele na proste i složene. Proste su one koje obra-

zuju dve nemešljive tečnosti uz dodatak emulgatora. Moguća su dva tipa ovih emulzija; emulzije kod kojih je uljna faza dispergovana u obliku finih kapi u vodi, skraćeno se obeležavaju sa U/V (kada se radi o oblasti zaštite bilja za ovaj tip emulzija usvojena je internacionalna oznaka EW) (FAO, 2002), a emulzije koje se dobijaju dispergovanjem vode u ulju, nazivaju se emulzijama vode u ulju. Emulzije ulja u vodi mogu da budu makro, mikro ili nano-emulzije koje poslednjih godina privlače sve veću pažnju, pre svega zbog izuzetne stabilnosti, a veličina kapi im se kreće u granicama od 50 do 500 nm (Porras i sar., 2004; Weirong i sar., 2006). Šematski prikaz emulzije ulje u vodi dat je na Slici 1.

OBRAZOVANJE EMULZIJA ULJA U VODI

Da bi se obrazovala emulzija potreban je dodatak materije koja će stabilizovati sistem dveju nemešljivih tečnosti (Gašić, 1990; Gašić i Jovanović, 1991). Materije koje stabilizuju emulziju utiču i na tip dobijene emulzije. Koji tip emulzije će se formirati zavisi od većeg broja faktora, ali se smatra da je zapreminski odnos faza najvažnija promenljiva koja određuje tip dobijene emulzije (Schik, 1987). Tako, da bi se obrazovala emulzija ulja u vodi zapremina vodene faze mora da bude veća u odnosu na uljnu (optimalno je da odnos između uljne i vodene faze bude 40/60).

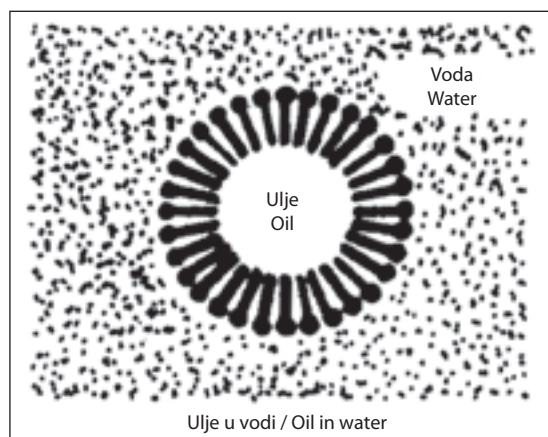
Da bi se formirala emulzija ulja u vodi potrebno je da se disperzna faza (ulje) u obliku velikog broja sitnih kapi, čija je ukupna površina velika, rasporedi u kontinualnoj fazi (voda). Međupovršinski napon koji se uspostavlja između disperzne i kontinualne faze čini sistem nestabilnim. Dodatkom emulgatora ovakvi sistemi se stabilizuju tako što se emulgator adsorbuje na kapima disperzne faze smanjujući međupovršinski napon, čime se smanjuje međupovršinska energija sistema. Da bi se obrazovala nova površina potrebno je uložiti izvestan rad koji je utoliko manji ukoliko je manji međupovršinski napon, saglasno jednačini:

$$W = \sigma \cdot dA \quad (1)$$

gde je:

W = rad; A = površina; σ = međupovršinski napon.

Dakle, da bi se obrazovala emulzija ulja u vodi nepo-
hodno je da se u sistem unese energija saglasno jednačini (1). Pod pretpostavkom da je disperzna faza u obliku sfernih kapi dispergovana u kontinualnoj fazi a uzi-



Sl. 1. Šematski prikaz emulzije ulja u vodi (U/V)
Fig. 1. Emulsion, oil in water (O/W)

majući u obzir Laplasov pritisak koji se uspostavlja između konkavne i konveksne površine kapi (pritisak sa konkavne strane krivine uvek veći nego sa konveksne strane) sledi:

$$8P = 2\sigma/r \quad (2)$$

gde je:

$8P$ = promena pritiska na međupovršini; σ = međupovršinski napon; r = poluprečnik kapi.

Iz jednačine (2) se vidi da je smanjenje međupovršinskog napona upravo proporcionalno smanjenju pritiska, odnosno, što je manji prečnik čestice pritisak je veći, te je potreban unos veće energije. Smanjenjem međupovršinskog napona smanjuje se potreban rad za povećanje slobodne površine, dobijaju se finije kapi a samim tim i stabilnija emulzija (Schoefeldt, 1982).

Dakle, da bi se obrazovala emulzija ulja u vodi neophodna je primena hemijske energije koja se unosi sa emulgatorima, i mehaničke energije koja se obezbeđuje mešanjem.

Proces obrazovanja emulzija ulja u vodi može da se posmatra i termodinamički. Utrošen rad za obrazovanje emulzije predstavlja slobodnu energiju sistema. Nakon emulgovanja dodirna površina između faza naglo raste usled čega raste i vrednost slobodne energije koja postaje veća nego pre emulgovanja. Slobodna energija obrazovane emulzije definisana je jednačinom:

$$8G = \sigma 8A - T8S \quad (3)$$

gde je:

$8S$ = promena entropije do koje dolazi usled emulgovanja; $8A$ = promena površine; σ = međupovršinski napon; T = apsolutna temperatura; $8G$ = promena slobodne energije. Vrednost prvog člana jednačine je mnogo veća od vrednosti drugog člana i zato je promena slobodne energije obrazovanja emulzija pozitivna vrednost. Oдавde proizilazi zaključak da su makroemulzije termodinamički nestabilne. Dalje, pošto je vrednost slobodne energije emulgovanja pozitivna, znači da je za obrazovanje emulzija neophodna primena spoljašnje energije.

Termodinamički pristup stabilnosti emulzije polazi od pretpostavke da stabilnost emulzije zavisi od nekoliko nezavisnih faktora. Tako ukupna slobodna energija pre procesa emulgovanja može da se izrazi na sledeći način (Sharma i Shan, 1985):

$$G_B = G_I + G_E + G_{IE} + G_S \quad (4)$$

gde je:

G_I = slobodna energija disperzne faze, G_E = slobodna energija kontinualne faze; G_{IE} = slobodna energija granice faza; G_S = slobodna energija granice između emulzije i suda. Poslednji član jednačine je vrlo mali i može da se zanemari. Vrednosti slobodnih energija G_I i G_E ostaju gotovo nepromenjene pre i posle emulgovanja, a G_{IE} ima minimalnu vrednost posle emulgovanja.

Emulzije se stabilizuju dodatkom emulgatora koji deluju zaštitno na dispergovanu uljnu fazu jer formiraju energetske barijere između kapi. Adsorpcija ovih materija definisana je pomoću poznate relacije za Gibsovu izotermu:

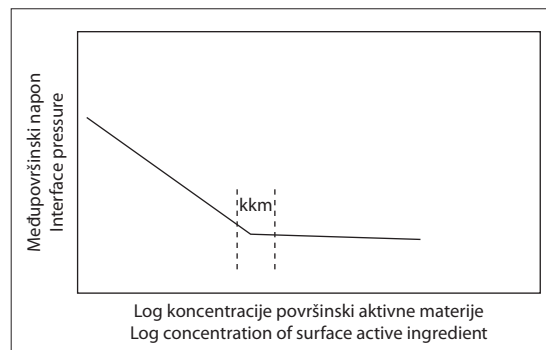
$$\Gamma = -c / RT \times d\delta/dc \quad (5)$$

gde je:

c = koncentracija emulgatora u datoj zapremini kontinualne faze; R = gasna konstanta; T = apsolutna temperatura; Γ = površinska koncentracija emulgatora, koja se izražava brojem molova po cm^3 .

Površinski aktivne materije se nalaze rastvorene u obliku molekula u vodi ili organskom rastvaraču samo kada je njihova koncentracija veoma niska (10^{-5} - 10^{-2} mol/dm³). Iznad izvesne kritične koncentracije (Slika 2) one obrazuju agregate koji se nazivaju micelama. Agregacioni broj micela kao i njihov oblik zavisi od tipa površinski aktivne materije, temperature i prisustva drugih materija (Gulde, 1984).

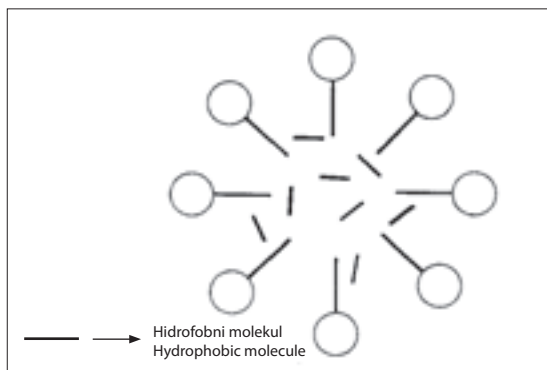
Adsorpcija površinski aktivnih materija dovodi do linearnog smanjenja međupovršinskog napona u zavisnosti od logaritma njene koncentracije. U uskom opsegu koncentracije emulgatora dolazi do zasićenja graničnog sloja adsorbovanim molekulima i počinje formira-



Sl. 2. Šematski prikaz zavisnosti međupovršinskog napona od logaritma koncentracije površinski aktivne materije; kkm – kritična koncentracija micela

Fig. 2. Schematic representation dependency of interfacial tension and concentration of surfactants; ccm – critical micelle concentration

nje micela. Ovaj opseg koncentracije emulgatora naziva se kritičnom koncentracijom micela (kkm); za koncentracije iznad ove vrednosti međupovršinski napon ostaje konstantan (Friberg i EL-Nokalay, 1985). U micelama su hidrofilne grupe orijentisane prema vodi, dok su hidrofobne grupe okrenute ka uljnoj fazi (Slika 3).



Sl. 3. Šematski prikaz micela

Fig. 3. Schematic representation of micelle

Kada je voda kontinualna faza, kao što je to u slučaju emulzija ulja u vodi, molekuli emulgatora teže smanjenju hidrofobne površine, zbog čega je moguće obrazovanje agregata. Pri tome se slobodna energija hidrofilnih delova povećava, a hidrofobnih opada, dok slobodna energija molekula u celini opada na račun smanjenja površine dodira između hidrofobnih delova i vode. Micele se pojavljuju kada slobodna energija sistema dostigne minimalnu vrednost (Becher, 1983).

Značajna je i stabilizacija emulzija pomoću tečnih kristala. Naime, slabe interakcije između molekula vode, ulja i emulgatora dovode do formiranja tečno-kristalne strukture (Friberg, 1976). Tečni kristali predstavljaju treću fazu u emulziji i javljaju se pri tačno određenoj količini emulgatora. Uz njihovu pojavu vezano je naglo povećanje stabilizacije emulzije. Postoje različita tumačenja specifičnog mehanizma stabilizacije emulzija pomoću tečnih kristala. Pretpostavlja se da tečni kristali formiraju polimolekulski omotač oko kapi koji sprečava koalescenciju usled velike viskoznosti. Prisustvo tečnih kristala ima veliki uticaj na koalescenciju, ali veoma mali na flokulaciju.

TIPIČNE NESTABILNOSTI KOD EMULZIJA ULJA U VODI

Kako su emulzije sistemi sa visokom slobodnom energijom one teže da se stabilizuju kroz različite pro-

cese raslojavanja, kojima se ta energija smanjuje. Sistemi koji imaju veliku slobodnu energiju, u skladu sa drugim zakonom termodinamike, teže stanju ravnoteže, što u slučaju emulzija znači raslojavanje sistema na dve faze. Time se dodirna površina između faza smanjuje. Zahvaljujući tome sistem uspostavlja minimum slobodne energije (Linder, 1974).

Nakon obrazovanja emulzije, kapi disperzne faze flokuliraju i stvaraju agregate. Mešanjem, kapi iz agregata ponovo disperguju, ali ako sistem miruje, veličina agregata se vremenom povećava. Rastojanje između kapi u agregatu zavisi od prirode emulgatora adsorbovanog na površini kapi. Ukupna interakcija između kapi dispergovane faze zavisi od zbira privlačnih i odbojnih sila (Sherman, 1981).

Prilikom flokulacije kapi disperzne faze se približavaju, gradeći agregat, ali su još uvek odvojene tankim slojem kontinualne faze (to je povratan proces). Pri koalescenciji kapi se potpuno stapaju i to je nepovratan proces.

Sa gledišta kinetike, flokulacija je reakcija drugog reda pošto njena brzina zavisi od učestalosti sudara između kapi i izražava se kao:

$$-dn/dt = k_1 n_o^2 \quad (6)$$

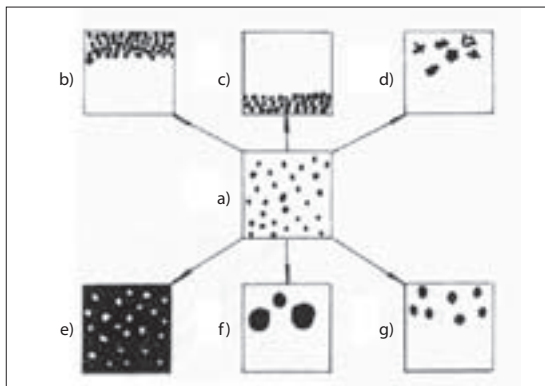
$$1/n_1 - 1/n_o = k_1 t \quad (7)$$

gde n_o i n_1 predstavljaju brojeve kapi disperzne faze u cm^3 emulzije, na početku i nakon vremena t . Konstanta brzina k zavisi od kinetičke energije kapi. Vrednosti konstante k su reda veličine 10^{-13} (Sharma i Shan, 1985).

Da bi došlo do koalescencije flokulisanih kapi, mora da dođe do uklanjanja tankog filma kontinualne faze između kapi i cepanja adsorbovanog sloja emulgatora oko kapi. Kako dolazi do ovih promena još uvek je predmet diskusija i suprotstavljenih mišljenja, ali u svakom slučaju kao rezultat koalescencije dolazi do uklanjanja tankog sloja između kapi i one se stapaju i ukрупnjavaju. Za ovo stanje emulzije karakteristično je prisustvo kapi različitih dimenzija.

Osim flokulacije i koalescencije mogući su i drugi oblici nestabilnosti u emulzijama koji su sumarno prikazani na Slici 4 (Tadros, 1989).

Na Slikama 4b i 4c prikazani su slučajevi pojave krema ili taloženja koji nastaju kao rezultat gravitacionih sila, naročito kada je razlika u gustinama između disperzne i kontinualne faze velika. Inverzija faza je prikazana na Slici 4e. Naime, pod izvesnim uslovima može da dođe do inverzije emulzije tako da kontinualna faza postaje disperzna i obrnuto (emulzija ulja u vodi pre-



Sl. 4. Različiti vidovi nestabilnosti kod emulzija: a = sveže pripremljena emulzija; b = pojava krema; c = pojava taloga; d = flokulacija; e = inverzija faza; f = koalescencija; g = ukрупnjavanje kapi (Ostwald-ov napon).

Fig. 4. Types of instability in emulsions: a = Fresh emulsion; b = Creaming; c = Sedimentation; d = Flocculation; e = Phase inversion; f = coalescence; g = Ostwald ripening.

lazi u oblik voda u ulju). Na Slici 4g prikazana je pojava nestabilnosti u emulziji do koje dolazi usled različite rastvorljivosti kapi različitih dimenzija. Kao posledica ovoga dolazi do deponovanja sitnijih kapi na krupnijim, što dovodi do njihovog daljeg ukрупnjavanja i destabilizacije emulzije. Ovaj fenomen poznat je pod nazivom Ostwald-ov napon (sazrevanje) do kojeg dolazi kod emulzija ulja u vodi, a njena učestalost zavisi od izbora uljne faze (Egger i McGrath, 2006).

KINETIČKA STABILIZACIJA EMULZIJA ULJA U VODI

Kada se radi o stabilnosti emulzija ulja u vodi treba razlikovati termodinamičku i kinetičku stabilnost. Kao što je do sada pokazano ovaj tip formulacija je termodinamički nestabilan, dok kinetički može da se stabilizuje i da ostane stabilan u periodu od nekoliko godina. Tako, nameće se zaključak da su emulzije ulja u vodi zapravo metastabilni sistemi. Kinetička stabilnost se postiže kvalitetnim formulisanjem. Kako tipična formulacija ulja u vodi sadrži 10-60% aktivne materije (uz eventualno prisutni rastvarač), 4-15% emulgatora, 0.1-0.5% sredstva protiv penušanja, 6-10% glikola i 20-80% vode, takav sistem je moguće stabilizovati pažljivim odabirom i kombinovanjem sastavnih komponenti.

Kinetička stabilizacija emulzija ulja u vodi vrši se podešavanjem faznih gustina kontinualne i disperzne faze, zgušnjavanjem emulzija, i izborom pogodnih emulgatora.

Problemu podešavanja gustina može da se priđe na dva načina: prvi je povećanje gustine vode rastvaranjem soli, a drugi način je upotreba rastvarača visoke i niske gustine. Podešavanje gustine pomoću rastvarača može da se uspešno kombinuje sa drugim metodama (Tadros, 2005).

Stabilnost emulzija zavisi od brzine flokulacije i koalescencije. Zgušnjavanjem sistema usporava se flokulacija i koalescencija kapi tako što se usled porasta viskoziteta kontinualne faze usporava kretanje kapi kroz sistem. Brzina flokulacije je obrnuto proporcionalna viskoznosti kontinualne faze, ali se sa povećanjem viskoznosti, može samo donekle uticati na povećanje stabilnosti sistema (Friberg, 1988). Naime, povećanjem viskoznosti kontinualne faze smanjuje se vrednost koeficijenta difuzije kapi disperzne faze pošto je:

$$D = k T / 6 \eta d \pi \quad (6)$$

gde je:

D = koeficijent difuzije; k = Bolcmanova konstanta; T = apsolutna temperatura; d = prečnik kapi; η = viskozitet emulzije.

Smanjenjem koeficijenta difuzije opada učestalost sudara dispergovanih kapi, a time se smanjuje i brzina koalescencije. Međutim, stabilnost emulzije može da se poveća promenom viskoziteta samo ako se povećanjem viskoziteta smanjuje razlika u gustinama dveju faza emulzije, jer brzina izdvajanja zavisi od ove razlike, u skladu sa Štoksovim zakonom:

$$V = 2 r^2 g (\rho_1 - \rho_2) / 9 \eta \quad (7)$$

gde je:

V = brzina sedimentacije; r = poluprečnik dispergovanih kapi; ρ_1 i ρ_2 = gustine dispergovane i kontinualne faze; g = ubrzanje zemljine teže; η = viskozitet emulzije.

Dakle, iz ovog razmatranja proizilazi da je viskozitet funkcija veličine uljnih kapi i zapreminskog odnosa faza.

Pravilan izbor emulgatora je od kritične važnosti i u većini slučajeva nije ni najmanje jednostavan. Da bi se skratilo dugotrajno eksperimentisanje pojavile su se različite metode od kojih je najpopularnija Griffinova metoda, mada je kritikovana zbog nedovoljne egzaktnosti još od vremena pojavljivanja. Griffin (1949) je uveo koncept hidrofilno-lipofilne ravnoteže (HLB), po kome je svaki emulgator okarakterisan brojnim odnosom hidrofilnog i lipofilnog dela molekula, i na

osnovu tog odnosa, odnosno broja, vrši se izbor emulgatora za željenu namenu. U slučaju emulzija ulja u vodi emulgatori sa HLB vrednostima 10-16 su pogodni za njihovo pripremanje. Od ostalih, brojnih metoda koje se koriste u ove svrhe navodimo samo neke: grupni brojevi Davies-a (Davies, 1963); temperatura inverzije faza (PIT) Šinode i Sagitanija (Shinoda and Sagitani, 1978); prelazna tačka kod emulzija (EIP) Marszall-a (Marszall, 1975); takozvana CER teorija (Beebower i Hill, 1972), i dr.

Prilikom izbora emulgatora treba imati u vidu da jedan emulgator ne može da obezbedi željenu stabilnost ovom kompleksnom sistemu. Emulgatori sa razgranatim lancem obično daju stabilnije emulzije. Slično, primenom smeše može da se obezbedi veća stabilnost sistema (Donald i sar., 1998).

Za pripremanje emulzija ulja u vodi koriste se, pre svega, nejonski emulgatori. Anjonski emulgatori obezbeđuju vrlo fine emulzije ulja u vodi, ali sa veoma slabom stabilnošću. Kada se kombinuju anjonski i nejonski emulgatori dobijaju se nestabilne emulzije osim u slučaju fosfatnih estara (njihova struktura je bliža nejonskim nego anjonskim) i etarskih sulfata (Piscureau i sar., 2001).

U većini slučajeva emulgatori se dodaju uljnoj fazi, mada se ponekad bolja stabilnost postiže dodavanjem hidrofilnijeg emulgatora vodenoj fazi. Kvalitetnim kombinovanjem emulgatora obezbeđuje se željeni međupovršinski napon tako da se oko dispergovanih kapi formira zaštitni sloj koji onemogućava koalescenciju i stabilizuje emulziju za duži vremenski period. Posebno treba istaći ulogu glikola koji se dodaju formulacijama pesticida u svojstvu antifrizera. Naime, glikol ima strukturu poput emulgatora, kratak hidrofobni deo i malu hidrofilnu glavu, tako da deluje kao koemulgator. Zbog toga tip glikola, kao i količina koja se koristi, utiče na granulometrijski sastav, i samim tim na stabilnost formulacije. Za formulisanje ovog tipa emulzija koriste se propilenglikol, heksilenglikol i dipropilenglikol monometiletar. Glikoli se prilikom formulisanja dodaju u vodenu fazu kao i antipenušavci, koji, takođe, mogu da utiču na stabilnost emulzija ulja u vodi.

Za svaki pojedinačni sistem postoji optimalni odnos uljne i vodene faze koji treba ustanoviti tokom razvoja preparata. Ekonomski razlozi nalažu da vode bude što više ali to nije uvek moguće zbog narušavanja stabilnosti. Treba, naravno, težiti, koliko god je to moguće, da se zadovolje oba zahteva. U svakom slučaju, optimalni fazni odnos će varirati u zavisnosti od uljne faze i emulgatora (Ichikawa i sar., 2006).

Kada se radi o stabilnosti emulzija ulja u vodi može da se kaže da veličina dispergovanih kapi uljne faze, kao i njihova nepromenljivost u funkciji vremena predstavlja ključni faktor stabilnosti ovih sistema.

PRIPREMANJE I PROIZVODNJA EMULZIJA ULJA U VODI

Postoji više načina pripremanja emulzija ulja u vodi. Emulzifikacija se uvek izvodi uz upotrebu mehaničke energije. U početku se pod uticajem mehaničke energije međupovršina između vodene i uljne faze deformiše do mere da se dobiju krupne kapi koje se zatim usitnjavaju. Neophodno je da se krupne kapi razbiju na sitnije, ali se prilikom toga javlja otpor površinskih sila (Laplasov pritisak) zbog čega je neophodna primena energije.

Pripremanje emulzija uključuje više promenljivih, kao što su: emulzifikacioni proces i uslovi pod kojima se izvodi, tip i količina emulgatora, lokacija emulgatora (Lin, 1968, 1970), prisustvo elektrolita, koemulgatora, itd. Emulzifikacija može da se primenjuje kao direktan metod (kada se disperzna faza prosto dodaje kontinualnoj uz intenzivno mešanje), a može da se obavi metodom fazne inverzije (kada se kontinualna faza dodaje disperznoj, a željeni tip emulzije dobije tek nakon inverzije faza) (Gašić i sar., 1998a i b; Sajjadi, 2006; Lin i sar., 2006).

Kada se radi o industrijskoj proizvodnji emulzija ulje u vodi ona se odvija tako što se primenjuje emulzifikacija kao direktan metod. Za obrazovanje emulzije neophodna je primena mehaničke energije uz prisustvo emulgatora. Energija može da se dovodi na različite načine, ali je najbolja primena mešalica koja obezbeđuje srednju do visoku energiju. Kontinualni proces je poželjniji od periodičnog jer omogućava bolju kontrolu utrošene energije i obezbeđuje dobijanje homogenih emulzija. Proces proizvodnje obuhvata nekoliko faza: pripremanje uljne faze, pripremanje vodene faze, blago mešanje pripremljenih faza i emulzifikaciju uz intenzivno mešanje.

KONTROLNE METODE ZA EMULZIJE ULJA U VODI

Testiranje emulzija ulja u vodi često se bazira na individualnom pristupu laboratorije u kojoj se preparat razvija. Internacionalne organizacije (CIPAC, WHO,

i dr.), vlada i zakonodavne ustanove mogu da imaju različit pristup za ocenu kvaliteta pripremljenih emulzija. Emulzije se obično procenjuju po disperzibilnosti, izgledu (koji zavisi od veličine čestica), brzini izdvajanja krema na određenoj temperaturi, taloženja i koalescencije. Pesticidi su, po pravilu, manje ili više nestabilni materijali koji se razlažu tokom čuvanja a veoma brzo nakon primene pod uticajem svetlosti, vode, hemikalija, enzima i u funkciji vremena. Emulzija ulja u vodi treba da bude stabilna u definisanom periodu koji obično iznosi 1-2 godine. Zbog toga je neophodna provera preparata primenom testova o ubrzanom starenju (Rodham, 2000).

Kontrola granulometrijskog sastava je kritična, i najvažnija je za stabilnost sistema. Poželjna je uska distribucija veličine kapi jer obezbeđuje bolju stabilnost emulziji ulja u vodi. Obično se za određivanje granulometrijskog sastava koncentrovanih emulzija ulja u vodi koriste dve metode: optička mikroskopija i difrakcija laserskih zraka (Lubetkin i sar., 1999).

Svaki sistem (ulje/emulgator/voda) ima jedinstvenu „određenu veličinu čestica”. Da bi se dobila stabilna emulzija potrebno je da srednji prečnik čestica bude između 0.5 i 1 μm , a 90% čestica treba da bude ispod 2 μm (Ewbank, 2001).

Dalje, neophodna je kontrola viskoziteta koji zavisi od veličine uljnih kapi i zapreminskog odnosa faza. Viskozitet može da se meri na različite načine, i taj podatak daje informacije o reološkom ponašanju formulacije. Ne sme da dođe do značajnih odstupanja viskoziteta pre i nakon temperaturnih testova (Mobbille i sar., 2000).

Sledeći problem koji se realno javlja kod ovakvih sistema je pojava kristalizacije, naročito kod aktivnih materija koje se prethodno rastvaraju u rastvaraču. Kristalizacija se teško identifikuje na niskim temperaturama zbog porasta viskoziteta sistema i često nije dovoljno mikroskopsko pregledanje sistema. Da bi se utvrdili tragovi kristala neophodna je upotreba sita sa veličinom otvora od 15 μm .

Sa gledišta primene veoma je značajno ponašanje emulzija ulja u vodi prilikom razblaživanja (disperzibilnost). Naime, kada se razblaže sa vodom potrebno je da se disperzija obrazuje brzo i uz blago mešanje.

Poluživot može da se predvidi merenjem serije fizičkih parametara pre i posle testova ubrzanog starenja. Uglavnom je prihvaćeno da jedan mesec na + 54°C predstavlja tri godine u kontinentalnim klimatskim uslovima, a dva meseca na + 54°C predstavlja poluživot od tri godine u mediteranskim klimatskim uslovima. For-

mulacija se, takođe, posmatra i na 0°C, a ponekad i na nižim temperaturama (-5°C) (Ewbank, 2001).

Poznato je da emulzije predstavljaju termodinamički nestabilne sisteme. To je pre svega zato što se prilikom njihovog razvoja formira velika nova površina što je normalno praćeno sa velikom površinskom slobodnom energijom. Vremenom sistem teži da smanji slobodnu energiju kroz različite procese raspada. Kako u većini slučajeva postoji razlika u gustini između disperzne i kontinualne faze, takav sistem teži ka raslojavanju prilikom stajanja (kao rezultat dolazi do taloženja ili pojave krema). Tako da kada se govori o stabilnosti emulzija podrazumeva se kinetička stabilnost. Međutim, adekvatnom kontrolom različitih faktora koji pokrivaju tu vrstu stabilnosti moguće je kontrolisati kinetičku stabilnost tako da ona ostaje očuvana tokom dužeg perioda, u željenim uslovima.

Kao što je poznato, primena pesticida praćena je stalnom zabrinutošću javnog mnjenja, što nije čudno ako se ima u vidu da svega 0.1% od primenjenih sredstava za zaštitu bilja pogađa cilj, dok 99% ostaje u ekosistemu zagađujući ga (Pimentel i Levitan, 1986). Dakle, da bi se povećala efikasnost preparata a istovremeno smanjila ili potpuno eliminisala njihova štetnost po životnu sredinu, neophodno je stalno usavršavanje postojećih i razvoj novih formulacija pesticida. Kada se radi o tečnim formulacijama pesticida zapaža se trend postepene zamene koncentrata za emulzije (EC) sa emulzijama ulja u vodi (EW), jer se na taj način izbegava upotreba rastvarača, smanjuje zapaljivost i dermalna toksičnost, što doprinosi povećanju bezbednosti korisnika a u isto vreme tako formulisani preparati pokazuju čak bolju biološku aktivnost.

LITERATURA

- Akiyama, E., Kashimoto, A., Hotta, H. and Kitsuki, T.*: Mechanism of oil-in-water emulsification using a water-soluble amphiphilic polymer and lipophilic surfactant. *J. Colloid. Interfac. Sci.*, 300: 141-148, 2006.
- Becher, P.*: Encyclopedia of Emulsion Technology. Marcel Dekker Inc, New York, USA, 1983, pp. 228-232.
- Beebrower, A. and Hill, M.W.*: Application of the cohesive energy ratio (CER) concept to anionic emulsifier. *Amer. Cosmet. Perfum.*, 87: 85-89, 1972.
- Davies, J.T.*: Interphase Phenomena. Academic Press, New York, USA, 1963, pp. 371-383.
- Donald, A.M., Kitching, S., Meredith, P. and He, C.*: Structural studies in concentrated dispersions. In: *Modern*

- aspects of colloidal dispersions (Ottewill, R.H. & Rennie, A.R., eds). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, USA, 1998, pp. 41-50.
- Egger, H. and McGrath, K.M.:** Aging of oil-in-water emulsions: The role of the oil. *Colloid Interf. Sci.*, 299: 890-899, 2006.
- Ewbank, W.:** Emulsion oil in water. Proc. of the Conference on Taiwan, Taipei, 2001.
- Friberg, S. (Ed.):** Food Emulsion. Marcel Dekker, New York, USA, 1976, p. 24.
- Friberg, S.:** Pharmaceutical Dosage Forms. Vol. 1, (Lieberman, H.A., Rieger M.M. and Banker, G.S., eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1988, pp. 50-89.
- Friberg, S., Larsson, K. and Sjoblom, J.:** Food Emulsions. Marcel Dekker, New York, USA, 2004.
- Friberg, S. and EL-Nokaly, M.A.:** Surfactants in Cosmetics. (Rieger, M.M, ed.) Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1985, pp. 56.
- Gašić, S.:** Primena emulzija za formulisanje pesticida. *Pesticidi*, 5: 3-5, 1990.
- Gašić, S. i Jovanović, B.:** Emulzija kao sistem za formulisanje pesticida. *Pesticidi*, 6: 146-154, 1991.
- Gašić, S., Jovanović, B. and Jovanović, S.:** Phase inversion temperature (PIT) as a parameter for the selection of an appropriate nonionic emulsifier. *J. Serb. Chem. Soc.*, 63(10): 763-771, 1998a.
- Gašić, S., Jovanović, B. and Jovanović, S.:** Emulsion inversion point (EIP) as a parameter in the selection of emulsifier. *J. Serb. Chem. Soc.*, 63(7): 529-536, 1998b.
- Gulde, W.:** The industrial availability of surfactants with Special Emphasis on EOR. *Hochst Aktiengesellschaft*, P.166: 188-190, 1984.
- Ichikawa, T., Dobda, T. and Nakajama, Y.:** Stability of oil-in-water emulsion with mobile surface charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279: 128-141, 2006.
- Knowles, A.:** New developments in crop protection product formulation. *Agrow Reports*, T&F Informa UK Ltd, 2005, pp. 245-250.
- Kostarelos, K., Tadros, T.F. and Luckham, P.F.:** Physical conjugation of (tri-) block copolymers to liposomes toward the construction of sterical stabilised vesicle systems. *Langmir*, 15: 369-376, 1999.
- Lin, T.J.:** Effect of Initial Surfactant Locations on the Viscosity of Emulsions. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 19: 683-697, 1968.
- Lin, T.J.:** Surfactant Location and Required HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 21: 365-375, 1970.
- Lin, W., Sun, D., Li, C., Liu, Q. and Xu, J.:** Formation and stability of paraffin oil-in-water emulsions prepared by emulsion inversion point method. *J. Coll. Inter. Sci.*, 2006 (in press).
- Linder, P.:** Agricultural emulsions. In: *Emulsions and emulsions technology. Part I* (Lissant, K.J., ed.), Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1974, pp. 181-236.
- Lubetkin, S., Mulqueen, P. and Paterson, E.:** A novel route for the preparation of narrow particle size distribution emulsions and microcapsules. *Pestic. Sci.*, 55: 1123-1125, 1999.
- Manuel on Development and Use of EAO and WHO Specifications for Pesticides** (First Edition). Rome, Italy, 2002, pp. 127-130.
- Marszall, L.:** Study on required HLB of oil-in-water emulsion by simple phase-inversion titration. *Cosmet. Perfumerz*, 90: 37-39, 1975.
- Mobile, C., Schmitt, V. and Gorria, Ph.:** Rheological and shearing conditions for preparation of monodisperse emulsions. *Langmir*, 16: 422-429, 2000.
- Morgan, L.J.:** Formulants and additives and their impact on product performance. Proc. Of the Brighton Crop Protection Conference – Weeds, Brighton, UK, 1993, pp. 1311-1318.
- Orešković, Z., Damjanović, M., Radivojević, Lj., Stanković-Kalezić, R. i Gašić, S.:** Nova visokokonzentrovana formulacija na bazi 2,4-D 2-etilheksil estra i njena biološka efikasnost. *Pestic. fitomed.*, 20: 125-133, 2005.
- Pal, R.:** Rheology of high internal phase ratio emulsions. *Food Hydrocolloids*, 20: 997-1005, 2006.
- Pimentel, D. and Levitan, L.:** Pesticide: Amounts Applied and Amounts Reaching Pests. *Bio Science*, 36: 86-91, 1986.
- Piscureanu, A., Pop, T., Dogaru, M., Piscureanu, M. and Manaila-Maximean, D.:** Influence of non-ionic surfactants on surface activity of pesticide colloidal systems. *Coll. Surf. A., Physicochem. Eng. Aspects*, 178: 129-133, 2001.
- Porras, M., Solans, C., Gonzales, C., Martinez, A., Guinart, A. and Gutierrez, J.M.:** Studies of formation of W/O nano-emulsions. *Coll. Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, 249: 115-118, 2004.
- Rodham, D.K.:** Colloid and interface science in formulation research for crop protection products. *Current opin. Coll. Interf. Sci.*, 5: 280-287, 2000.
- Sajjadi, S.:** Effect of mixing protocol on formulation of fine emulsions. *Chemi. Engineer. Sci.*, 61: 3009-3017, 2006.
- Schik, M.J.:** Nonionic Surfactants. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1987, pp. 493-547.
- Schoefeldt, N.:** Grenzfaltenaktive Aethylenoxidaddukte. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Deutschland*, 1982, p. 887.
- Sharma, M.K. and Shan, D.D.:** Macro and Microemulsions. American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1985, pp. 1-35.
- Sherman, P.:** Emulzije, emulgovanje i stabilnost emulzija. *Hemijska industrija*, 35: 296, 1981.

Shinoda, K. and Sagitani, N.: Emulsifier selection in water/oil type emulsions by the hydrophile-lipophile balance-temperature system. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 64: 1, 1978.

Shinoda, K. and Friberg, S.: Emulsion and solubilizations. Wiley, New York, USA, 1986, p. 71.

Surh, J., Decker, E.A. and McClements, D.J.: Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by fish gelatin. *Food Hydrocolloids*, 20: 596-606, 2006.

Tadros, Th.F.: Colloidal aspects of Pesticidal and Pharma-

ceutical Formulations – An Overview. *Pestic. Sci.*, 26: 51-77, 1989.

Tadros, Th.F.: Applied Surfactants, Principles and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 115-183; 503-538.

Weirong, L., Sun, D., Li, C., Liu, Q. and Xu, J.: Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2006 (in press).

New Formulation Types in Plant Protection: Emulsion, Oil in Water (EW)

SUMMARY

Characteristics of emulsion, oil in water (EW) as a pesticide formulation system are surveyed. A short description is given of its formation and effect of surface active ingredients on the stability of such systems. Typical instances of instability occurring during formation are discussed, as well as possibilities for securing kinetic stability. Furthermore, possible procedures for preparation and industrial production of emulsions are offered. Finally, some basic test methods are proposed, and advantages listed of that formulation type over emulsifiable concentrates.

Keywords: Emulsion, oil in water (EW); Pesticides; Stability